

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057208

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl. C09D163/00
C08G 59/18
C08L 63/00

(21)Application number : 04-286490

(71)Applicant : CEMEDINE CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.1992

(72)Inventor : KAWAMOTO TAKAFUMI
MAKINO JUNZO

(30)Priority

Priority number : 04179141 Priority date : 12.06.1992 Priority country : JP

(54) CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cold-setting as well as thermosetting chipping-resistant coating compsn. excellent in heat deterioration resistance, cold resistance and weatherability, well bondable to a wide variety of adherends, and capable of forming a cured product having a rubber elasticity in a wide temp. range. and hence a good shape retention in the flexing test, etc., which product is little in a decrease in adhesion due to internal strain with the lapse of time, excellent in chipping resistance and rustproofness, and free of evolution of hydrochloric acid gas being causative of acid rain as one factor of environmental destruction even at the time of combustion thereof and hence little hazardous to the environment.

CONSTITUTION: A chipping-resistant coating compsn. comprises as the indispensable components an acrylic ester polymer or copolymer and/or methacrylic ester polymer or copolymer having reactive silicon-contg. groups, an oxyalkylene polymer having reactive silicon-contg. groups, a curing accelerator for the polymers having reactive silicon-contg. groups, an epoxy resin, and a curing agent for the epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57208

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P K E	8830-4 J		
C 0 8 G 59/18	N J J	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J P	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-286490	(71)出願人	000108111 セメダイン株式会社 東京都品川区東五反田4丁目5番9号
(22)出願日	平成4年(1992)10月23日	(72)発明者	川本 隆文 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-179141	(72)発明者	牧野 純三 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
(32)優先日	平4(1992)6月12日	(74)代理人	弁理士 石原 詔二
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 耐チップング塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 ①耐熱劣化性・耐寒性・耐候性に優れ、②広範囲の被着材によく接着し、③硬化物は低温から高温までゴム弾性を有しているため、屈曲などへの追従性が良好で、さらに内部歪による経時での接着力の低下も少なく、④耐チップング性・防錆性に優れ、⑤燃焼時においても環境破壊の一つである酸性雨をもたらす原因となっている塩酸ガス等の発生もなく、環境に対して害の少ない常温～高温の硬化性を有する耐チップング塗料組成物を提供する。

【構成】 (A) 反応性珪素基を有するアクリル酸エステル重合体又は共重合体及び／又はメタクリル酸エステル重合体又は共重合体、(B) 反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体、(C) 反応性珪素基含有重合体用硬化促進剤、(D) エポキシ樹脂、(E) エポキシ樹脂硬化剤、を必須成分とする耐チップング塗料組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 反応性珪素基を有するアクリル酸エステル重合体又は共重合体及び／又はメタクリル酸エステル重合体又は共重合体、(B) 反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体、(C) 反応性珪素基含有重合体用硬化促進剤、(D) エポキシ樹脂、(E) エポキシ樹脂硬化剤、を必須成分とすることを特徴とする耐チップング塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

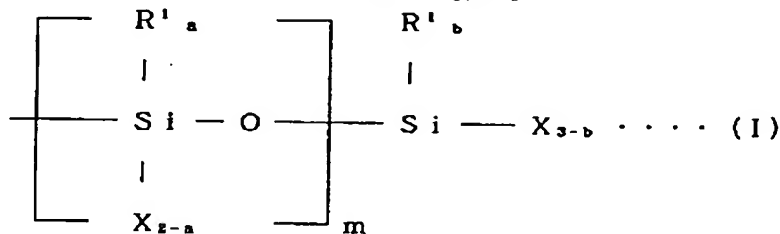
【産業上の利用分野】本発明は、低温～高温と幅広い温度領域に対応できる耐チップング塗料組成物に関し、さらに詳しくは耐久性、特に耐熱劣化性・耐寒性・耐候性に優れ、かつ密着性が良好で、硬化物はゴム弾性を有し、環境に対して害の少ない常温～高温の硬化性を有する新規な耐チップング塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】常温で水分硬化性のある反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を主成分とした硬化性組成物は、主ガラス転移温度が-60℃付近にあるため、耐寒性に優れているが、高温、特に110℃以上の環境で長時間曝露すると熱劣化することが知られている。

【0003】この問題点を解消するために、エポキシ樹脂の導入や熱老化防止剤の添加等の方法も試みられているが、充分ではなく、耐チップング塗料分野では、120℃以上の環境になる場合もあり、このような耐熱劣化性を必要としている用途には現状では対応できていないものである。

【0004】



【0008】(式中、R¹ は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキサン基、Xは水酸基または異質もしくは同種の加水分解



【0011】(式中、R¹ は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキサン基、Xは水酸基または異質もしくは同種の加水分解

2

*【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術の問題点を解消するために発明されたものであって、①耐熱劣化性・耐寒性・耐候性に優れ、②広範囲の被着材によく接着し、③硬化物は低温(-60℃程度)から高温(150℃程度)までゴム弾性を有しているため、屈曲などへの追従性が良好で、さらに内部歪による経時での接着力の低下も少なく、④耐チップング性・防錆性に優れ、⑤燃焼時においても環境破壊の一つである酸性雨をもたらす原因となっている塩酸ガス等の発生もなく、環境に対して害の少ない常温～高温(150℃程度)の硬化性を有する耐チップング塗料組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成したものである。本発明の耐チップング塗料組成物は、

(A) 反応性珪素基を有するアクリル酸エステル重合体又は共重合体及び／又はメタクリル酸エステル重合体又は共重合体、(B) 反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体、(C) 反応性珪素基含有重合体用硬化促進剤、(D) エポキシ樹脂、(E) エポキシ樹脂硬化剤、を必須成分とするものである。

【0006】前記の(A)(B)における各成分自体は、特開昭63-112642号公報に開示されており、ここで反応性珪素基とはシロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素含有官能基であり、その代表例は次の一般式(I)で表される。

【0007】

【化1】

※8の整数)

【0009】経済性等の点から好ましい反応性珪素基としては、次の一般式(II)で表される基である。

【0010】

【化2】



基、nは0、1または2の整数)

【0012】本発明における(A)成分の好ましい具体例としては、反応性珪素基を有し、分子鎖が実質的に、

3

①炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び／又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位と、②炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び／又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体を挙げることができる。

【0013】上記①の単量体単位と②の単量体単位の存在比は重量比で95：5～40：60が好ましく、90：10～60：40がさらに好ましい。

【0014】上記(A)成分としての共重合体は、数平均分子量で500～1000、000のものが取扱いの容易さの点から好ましい。

【0015】本発明における重合体又は共重合体(A)とオキシアルキレン重合体(B)との比率は、重合体又は共重合体(A)の量がオキシアルキレン重合体(B)100部(重量部、以下同様)に対して5～5000部の範囲が好ましく、さらに好ましくは5～2000部の範囲である。

【0016】本発明の耐チップング塗料組成物組成物において、前記(C)の反応性珪素基含有重合体用硬化促進剤は、前記(A)(B)100部に対して、0.1～10部程度であることが好ましい。

【0017】この硬化促進剤としては、例えば、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸、又はその酸無水物、アルミニウムキレート化合物、有機チタネート化合物等の公知のシラノール縮合触媒が挙げられ、1種又は2種以上を必要に応じて用いればよい。

【0018】前記有機スズ化合物の具体例としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズナフタレート、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズメトキシド、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズパーサテート等が挙げられる。

【0019】有機チタネート化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタン酸エステルが挙げられる。

【0020】本発明の耐チップング塗料組成物において、前記(D)のエポキシ樹脂は、前記(A)(B)100部に対して10～1000部であることが好ましい。

【0021】このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や上記の水添化したエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、含窒素エポキシ樹脂、アルコール類から誘導されるエポキシ樹脂、ポリブタジエン、NBR、末端カルボ

4

キシル基NBR等から誘導されるゴム変性エポキシ樹脂、臭素を含有する難燃型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用することができる。また、前記エポキシ樹脂の混合物及びエポキシ樹脂の粘度を低下させるためのモノエポキシ化合物との混合物も使用することができる。

【0022】本発明の耐チップング塗料組成物において、前記(E)のエポキシ樹脂硬化剤は、その種類により、また、前記(D)のエポキシ樹脂との組合せにより、配合量も変わる。それ故、好ましい配合量は、その都度性能を確認して決めればよい。

【0023】この硬化剤としては、ポリアミン化合物、変性ポリアミン化合物、酸無水物、ポリフェノール、第3アミン化合物等の公知の顕在性硬化剤と高融点活性水素化合物、第3アミン塩、イミダゾール塩、ルイス酸塩、プレンステッド塩、水分と出会うと分解してアミン化合物を発生させるケチミン等の公知の潜在性硬化剤が挙げられるが、これに限定されるものではなく、一般に知られている硬化剤であれば使用することができる。また、必要に応じて1種又は2種以上を用いればよく、特に潜在性硬化剤を用いる時には1液化ができる。

【0024】前記顕在性硬化剤のポリアミン化合物の具体例としては、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン、ポリアミドアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族ポリアミン等が挙げられる。

【0025】前記潜在性硬化剤の高融点活性水素化合物としては、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド等の有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、メラミン等が挙げられる。

【0026】また、この耐チップング塗料組成物には、必要に応じて、希釈剤(フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ2エチルヘキシル等のアジピン酸エステル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルベンジル、トリメリット酸エステル、燐酸エステル、安息香酸エステル、フタル酸ポリエステル、アジピン酸ポリエステル、エポキシ化大豆油等の可塑剤、メタノール、エタノール、トルエン等の溶剤、または高沸点溶剤、反応性希釈剤等)、充填剤(重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック、ガラスパルーン、プラスチックパルーン等)、接着付与剤(アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤等)、垂れ止め剤、着色剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱老化防止剤、水分吸収剤、発泡剤、前記(A)(B)の重合体または(D)のエポキシ樹脂にわずかでも相溶性のある樹脂等を添加することができる。

【0027】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明においてはこれに限定されるものではない。

【0028】合成例1～5

前記した特開昭63-112642号公報に記載された合成例1～5に従って表1に示すような(メタ)アクリ*

*ル酸エステル系重合体を得た。なお、各実施例において、合成例1の重合体に代え合成例2～5の重合体を用いた硬化性組成物を調製し評価したが、各実施例の場合とほぼ同じ結果が得られた。

【0029】

【表1】

合成例番号		1	2	3	4	5
仕 込 み モ ノ マ ー 組 成 (部)	アクリル酸アリル	63.5	445	9.5	7.4	66.6
	メタクリル 酸アリル	389	23	457	447	400
	メタクリル 酸ステアリル *1	117	119	—	117	118
	アクリルエステル SL *2	—	—	117	—	—
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	—	18.2	—	—	6.0
	TMA *3	30.5	3.0	14.7	29.1	KBM502 *6
						14.7
	メルカプトシラン *4	—	11.2	12.5	12.0	KBM802 *7
						18.0
	AIBN *5	12.0	8.0	43.2	30.0	6.0
共 重 合 体 (A)	キシレン	255	110	262	257	257
	数平均分子量 (Mn) *8	9.700	9.000	2.400	3.700	4.500
	分子量分布 (Mv/Mn) *8	1.9	3.4	2.0	1.2	1.2
	重合転化率 (%)	99	99	98	100	98
	樹脂固形分 (%)	70	85	70	70	70

【0030】表1における注) は次の通りである。

*1：三菱レイヨン (株) 製のアクリルエステルS

*2：三菱レイヨン (株) 製のC₁₂、C₁₃混合アルキルメタクリレート

*3：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

*4：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

*5：アゾビスイソブチロニトリル

*6：γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

40 *7：γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

*8：GPC測定による。

【0031】合成例6及び7

特開昭63-112642号公報の合成例8及び9に従って分子末端に次の一般式 (I I I) で示される基を有するポリオキシプロピレンを得た。

【0032】

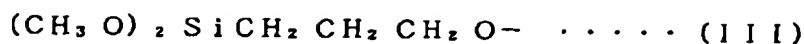
【化3】

7

8



|



【0033】実施例1

合成例1の重合体と合成例7の重合体との組成物（末端シリル基を有するアクリルポリマー50部と末端シリル基を有するポリエーテル50部との混合物）100部、エポキシ樹脂〔エポキシ当量190のビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート828〕50部、重質炭酸カルシウム50部、水分吸収剤0.5部、潜在性硬化剤〔第3アミン塩、味の素（株）製、商品名アミキュアPN-23〕1*

*0部、硬化促進剤〔ジブチルスズオキシサイドとフタル酸ジオクチルの反応物、三共有機合成（株）製、商品名No. 918〕2部をダルトン型ミキサーを使用して攪拌し、減圧下で脱泡攪拌して、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0034】

【表2】

	硬化性 ① ②	接着性	耐 寒 屈曲性 -40℃	耐チッ ピング 性	耐 熱 劣化性	防錆性	塩化水素 ガス発生量 (ml × 10 ⁻⁵ /g)
実施例1	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
実施例2	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
実施例3	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
実施例4	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
実施例5	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
実施例6	○ ○	○	○	○	○	○	検知せず
比較例1	○ ○	○	○	×	×	○	検知せず
比較例2	×	○	△	×	×	○	20以上

【0035】表2における各種試験及び評価は次のように行った。

(1) 硬化性：①20℃・65%RH雰囲気中で、試料50を軟鋼板上に300μ厚で塗布し、1日後指触で硬化状

態確認。評価○：硬化、×：未硬化

②試料を軟鋼板上に300μ厚で塗布し、140℃熱風乾燥機雰囲気中で、30分乾燥後、取り出して常温に戻した後、指触で硬化状態確認。評価○：硬化、×：未硬化

【0036】(2) 接着性：軟鋼板相互で接着し、140℃で30分硬化した後、20℃・65%RHで7日間養生後、引張り剪断試験を実施。

評価○：40Kg/cm² 以上で凝集破壊

△：20Kg/cm² 以上で凝集破壊

【0037】(3) 耐寒屈曲性：試料を軟鋼板上に300μ厚で塗布し、140℃で30分硬化後、20℃・65%RHで7日間養生後、-40℃雰囲気中で屈曲試験実施

評価○：硬化皮膜に変化なし、×：硬化皮膜に亀裂発生

【0038】(4) 耐チップング性：試料を軟鋼板上に300μ厚で塗布し、140℃で30分硬化後、20℃・65%RHで7日間養生後、ナット落下による耐チップング性試験実施。

評価○：落下ナット重量60Kg以上

×：落下ナット重量20Kg以下

【0039】(5) 耐熱劣化性：軟鋼板相互で接着し、140℃で30分硬化後、20℃・65%RHで7日間養生後、120℃中に10日間曝露後、引張り剪断試験を実施

評価○：40Kg/cm² 以上で凝集破壊

×：20Kg/cm² 以下で界面破壊（接着面熱により劣化変色）

【0040】(6) 防錆性：試料を軟鋼板上に300μ厚で塗布し、140℃で30分硬化後、20℃・65%RHで7日間養生後、硬化皮膜にナイフクロスカットをいれ、塩水噴霧試験実施。

評価○：10日間曝露しても錆発生幅がカット部分から2mm以下

【0041】(7) 塩化水素ガス発生量：密封性のある容量内にサンプルをセットし、乾燥空気を送りながら、210℃、20分加熱し、ガス検知管に内部空気を吸引して測定。

【0042】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0043】実施例2

潜在性硬化剤として、アミノシラン化合物〔γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業（株）製、商品名KBE903〕とカルボニル化合物（メチルイソブチルケトン）の脱水反応生成物（特開平3-263421号公報の合成例1に従って得た）を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試

験を行い、その結果を表2に示した。

【0044】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0045】実施例3

潜在性硬化剤として、ケチミン〔油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピキュアH-5S〕を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0046】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0047】実施例4

実施例1と実施例2の潜在性硬化剤を併用（各10部）すること以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0048】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0049】実施例5

実施例1と実施例3の潜在性硬化剤を併用（各10部）すること以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0050】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0051】実施例6

実施例2と実施例3の潜在性硬化剤を併用（各10部）すること以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0052】表2から明らかなごとく、この組成物の硬化性、接着性、耐寒屈曲性、薄膜での耐チップング性、耐熱劣化性及び防錆性のいずれもが良好であった。さらに、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられない。

【0053】比較例1

重合体組成物として、末端シリル基を有するポリエーテル〔鐘淵化学（株）製、商品名S-203〕を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び同様の手順で、1成分形硬化性組成物の試料を得た。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表2に示した。

【0054】表2から明らかなごとく、加熱時に有害な塩酸ガスの発生がみられないが、その薄膜での耐チップ

11

ング性は低く、耐熱劣化性も劣っている。

【0055】比較例 2

塩化ビニル樹脂 23 部、フタル酸エステル 28 部、重質炭酸カルシウム 21 部、表面处理炭酸カルシウム 15 部、ブロックダイソシアネート 7 部、ポリアミド樹脂 2 部、酸化カルシウム 4 部をニーダーミキサーを使用して混合分散した。続いて、減圧下で脱泡攪拌し、試料を得た。この試料は通常の塩化ビニルプラスチック系耐チップング塗料組成物である。得られた試料の性能について試験を行い、その結果を表 2 に示した。

【0056】表 2 から明らかなごとく、この試料は加熱時に有害な塩酸ガスが発生するとともに、その接着性能及び薄膜での耐チップング性もそれ程高くなく、耐寒屈曲性と耐熱劣化性も劣っている。

12

【0057】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明の耐チップング塗料組成物は、①耐熱劣化性・耐寒性・耐候性に優れ、②広範囲の被着材によく接着し、③硬化物は低温（-60℃程度）から高温（150℃程度）までゴム弾性を有しているため、屈曲などへの追従性が良好で、さらに、内部歪による経時での接着力の低下も少なく、④耐チップング性・防錆性に優れ、⑤常温～高温（150℃程度）の硬化性を有し、⑥燃焼時においても環境破壊の一つである酸性雨をもたらす原因となっている塩酸ガス等の発生もなく、環境に対して害の少ないという効果を有する。なお、本発明の硬化性組成物は、接着剤、注型材料及びシーリング材等の用途にも適用できる。

10